

09/337897

PCT/EP 00/02890

**BUNDESPUBLIK DEUTSCHLAND**

REC'D 11 MAY 2000

WIPO

PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



EPO - Munich  
31

EJV 12. April 2000

EP 00/2890

**Bescheinigung**

Die CemeCon-Ceramic Metal Coatings- Dr.-Ing. Antonius Leyendecker GmbH in Aachen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Diamantbeschichtetes Bauteil und Verfahren zu seiner  
Herstellung"

am 31. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 23 C und B 23 B der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 4. April 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Joost

Aktenzeichen: 199 14 585.7

(05663.3)

### Beschreibung

5

Die Erfindung bezieht auf ein beschichtetes Bauteil, insbesondere ein beschichtetes Werkzeug zur Zerspanung, mit einem Substrat und einer auf dem Substrat aufgetragenen Kohlenstoffschicht, die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur aufweist, sowie auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Bauteils.

15

Zur Herstellung dieser beschichteten Bauteile, die auch als diamantbeschichtet bezeichnet werden, werden bislang CVD-Verfahren eingesetzt. Als Substratmaterialien, insbesondere für Hochleistungswerkzeuge zur spanenden und spanlosen Umformung zu bearbeitenden Werkstücke, werden Hartmetall- oder Cermet-Materialien eingesetzt, die mit einem der genannten Verfahren mit einer Diamantschicht versehen werden. Diese Substratmaterialien bestehen beispielsweise aus Carbiden, denen Nitride o.ä. beigemischt sein können und die in einer metallischen Matrix, typischerweise Kobalt und/oder Nickel und/oder Eisen eingebettet sind. Ein bekanntes Beispiel ist Wolframcarbid mit 0,2 bis 20 Gew.-% Kobalt.

25

Bei den üblichen Verfahren zur Aufbringung von Diamantschichten auf Substrate kommt es häufig vor, daß bei den konventionellen Diamantschichten Abplatzungen auftreten, die eine Weiterverwendung des Werkzeugs in vielen Fällen vermeiden.

30

Aufgrund der Abplatzungen wird somit die Standzeit konventioneller Werkzeuge mit Diamantbeschichtungen erheblich herabgesetzt.

35

Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde,

ein beschichtetes Bauteil mit einem Substrat und einer auf dem Substrat aufgetragenen Kohlenstoffschicht mit Kohlenstoff in Diamant-Kristallstruktur zu schaffen, bei dem die Gefahr von Abplatzungen der Kohlenstoffschicht wirksam verringert wird. Weiterhin soll auch ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Bauteils angegeben werden.

Die Aufgabe wird bei einem beschichteten Bauteil mit einem Substrat und einer auf dem Substrat aufgetragenen ersten Kohlenstoffschicht, die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur aufweist, dadurch gelöst, daß mindestens eine in Bezug auf das Substrat weiter außen als die erste Kohlenstoffschicht angeordnete zweite Kohlenstoffschicht vorgesehen ist, bei der der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur geringer ist als der vorbestimmte Anteil an Kohlenstoff mit Kristall-Diamantstruktur in der ersten Kohlenstoffschicht.

Bevorzugt ist der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur in der ersten Kohlenstoffschicht sehr hoch, beispielsweise entsprechend bisher eingesetzten Diamantbeschichtungen bei Werkzeugen zur spanabhebenden Bearbeitung von Werkstücken. Überraschenderweise ist festgestellt worden, daß in dem Fall, wenn die zweite Kohlenstoffschicht einen gegenüber der ersten Kohlenstoffschicht geringeren Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur hat, die Bildung von Rissen in der Kohlenstoffschicht insgesamt wirksam vermindert werden kann, so daß Abplatzungen sehr viel seltener auftreten.

30

Grundsätzlich enthalten sowohl die erste als auch die zweite Kohlenstoffschicht weit überwiegend Kohlenstoff in Diamant-Kristallstruktur (80-100%). Diese Schichten werden in der Literatur meist als Diamantschichten bezeichnet. Beim übrigen Kohlenstoff handelt es sich um Graphit oder amorphe

Phasen.

Es wird vermutet, daß die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der ersten und der zweiten Kohlenstoffschicht zu einer Verminderung der Rißbildung beitragen. Da in der zweiten Kohlenstoffschicht die Anteile an Kohlenstoff mit Graphit-Kristallstruktur und amorpher Struktur gegenüber der ersten Kohlenstoffschicht erhöht sind, ist auch der Wärmeausdehnungskoeffizient gegenüber der ersten Kohlenstoffschicht erhöht. Dies kann folgende Auswirkungen haben:

Die erste Kohlenstoffschicht wird, wie im Stand der Technik bekannt, bei einer Substrattemperatur  $> 600^{\circ}\text{C}$  abgeschieden, wonach das fertiggestellte Bauteil abgekühlt wird. Da der Wärmeausdehnungskoeffizient gängiger Substratmaterialien etwa um ein Mehrfaches größer als derjenige von Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur ist (z.B. bei Hartmetall ca. 5-fach), entsteht in der ersten Kohlenstoffschicht eine Druckspannung. Durch Aufbringen der zweiten Kohlenstoffschicht mit gegenüber der ersten Kohlenstoffschicht erhöhtem Wärmeausdehnungskoeffizienten kann die zweite Kohlenstoffschicht eine Zugspannung auf die erste Kohlenstoffschicht ausüben, so daß Abplatzungen weitestgehend vermieden werden. Insbesondere können durch die unterschiedlichen Spannungszustände in der ersten und in der zweiten Kohlenstoffschicht beispielsweise bei einem beschichteten Werkstoff auftretende Risse in der zweiten Kohlenstoffschicht aufgehalten werden, und die Rißspitze kann die erste Kohlenstoffschicht nicht mehr erreichen.

30

Ein weiterer Vorteil des beschichteten Bauteils besteht darin, daß die Duktilität und Glätte der zweiten Kohlenstoffschicht ebenfalls dazu beiträgt, daß seltener Risse entstehen.

35

Die gegenüber der Glätte der üblicherweise als äußerste Schicht eingesetzten Kohlenstoffschicht erhöhte Glätte der zweiten Kohlenstoffschicht führt darüber hinaus dazu, daß beim Einsatz des beschichteten Bauteils in der Zerspanung die Schnittkräfte und die Neigung zu Materialaufschmierung geringer sind. Daraus ergeben sich ebenfalls verbesserte Standzeiten, während außerdem eine höhere Qualität der Oberfläche des bearbeiteten Werkstücks, insbesondere dessen Glätte erreicht wird.

10

Das beschichtete Bauteil kann neben der ersten und der zweiten Kohlenstoffschicht auch weitere Materialschichten aufweisen, wobei der hier verwendete Begriff "Substrat" in dem Sinne zu verstehen ist, daß damit das unter der ersten Kohlenstoffschicht liegende Material gemeint ist. Es ist ebenfalls möglich, daß zwischen der ersten Kohlenstoffschicht und der zweiten Kohlenstoffschicht oder in bezug auf das Substrat jenseits der zweiten Kohlenstoffschicht weitere Materialschichten angeordnet sind. Wesentlich ist, daß in bezug auf das Substrat von innen nach außen zunächst eine Kohlenstoffschicht mit vorbestimmtem Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur vorliegt, während weiter außen die zweite Kohlenstoffschicht folgt.

25

Die zweite Kohlenstoffschicht kann unmittelbar auf der ersten Kohlenstoffschicht aufgebracht sein. Bei dieser Ausführungsform haben sich sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Haftfestigkeit und Reißbeständigkeit der Kohlenstoffschichten gezeigt.

30

Es ist jedoch ebenfalls möglich, daß zwischen der ersten und der zweiten Kohlenstoffschicht eine Zwischenschicht gebildet ist, bei der der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur stetig von der ersten Kohlenstoffschicht in Richtung auf die zweite Kohlenstoffschicht abfällt. Diese Aus-

föhrungsform unterscheidet sich von der vorhergehend erläuterten Ausführungsform im wesentlichen dadurch, daß der Übergang im Anteil an Kohlenstoff mit Kristall-Diamantstruktur nicht abrupt, sondern räumlich ausgedehnt erfolgt.

Vorzugsweise weist das Bauteil eine Gesamtschichtdicke der ersten Kohlenstoffschicht und der zweiten Kohlenstoffschicht im Bereich von 1 bis 40  $\mu\text{m}$  auf, wobei die Wertebereiche 4 bis 20  $\mu\text{m}$  und 6 bis 15  $\mu\text{m}$  jeweils zu zunehmend besseren Ergebnissen für die Haftfestigkeit der Kohlenstoffschichten föhren.

Das Verhältnis der Dicke der ersten Kohlenstoffschicht zu der Dicke der zweiten Kohlenstoffschicht kann im Bereich von 0,1 bis 0,9 liegen, während ein Bereich für dieses Verhältnis von 0,3 bis 0,7 als bevorzugt anzusehen ist.

Die erste Kohlenstoffschicht hat bevorzugt eine solche Struktur, daß bei Einstrahlung von Laserlicht bei einer Wellenlänge von 514 nm (Emissionslinie des Ar-Ionen-Lasers) die erste Kohlenstoffschicht ein Raman-Spektrum erzeugt, bei dem nach Abzug eines Signal-Hintergrundes das Intensitätsverhältnis  $K_A$  eines für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei 1332  $\text{cm}^{-1}$  zu einem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei 1560  $\text{cm}^{-1}$  im Bereich von 20 bis 0,5 liegt, wobei  $K_A = I(S_A) / I(F_A)$  der Diamant-Wert für die erste Kohlenstoffschicht ist.

Das Intensitätsverhältnis  $K_A$  des für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei 1332  $\text{cm}^{-1}$  zu dem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei 1560  $\text{cm}^{-1}$  liegt weiter bevorzugt im Bereich von 10 bis 1,0, der sich für das Anteilsverhältnis

nis von Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur zu Kohlenstoff anderer, beispielsweise graphitischer oder amorpher Struktur als besonders günstig für die erste Kohlenstoffschicht gezeigt hat.

5

Die zweite Kohlenstoffschicht hat vorzugsweise eine solche Struktur, daß bei Einstrahlung von Laserlicht bei einer Wellenlänge von 514 nm die zweite Kohlenstoffschicht ein Raman-Spektrum erzeugt, bei dem nach Abzug eines Signal-  
10 Hintergrundes das Intensitätsverhältnis  $K_B$  des für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei  $1332 \text{ cm}^{-1}$  zu dem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$  im Bereich von 2 bis 0,05 liegt, wobei  $K_B = I(S_A) / I(F_A)$  der Diamant-  
15 Wert für die zweite Kohlenstoffschicht ist.

Das Intensitätsverhältnis  $K_B$  des für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei  $1332 \text{ cm}^{-1}$  zu dem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$  kann weiter bevorzugt im Bereich  
20 von 1 bis 0,1 liegen.

Für sämtliche vorgenannten Bereichsangaben gilt die Nebenbedingung, daß der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur in der zweiten Kohlenstoffschicht geringer ist als  
25 der Anteil an Kohlenstoff mit Kristall-Diamantstruktur in der ersten Kohlenstoffschicht, d. h.  $K_A > K_B$ . Grundsätzlich ist es auch möglich, daß bei der ersten Kohlenstoffschicht der Peak F und bei der zweiten Kohlenstoffschicht der Peak S  
30 jeweils vollständig im Raman-Spektrum verschwindet.

Die zweite Kohlenstoffschicht weist bevorzugt und zur Abgrenzung gegenüber am Ende eines herkömmlichen CVD-Diamant-Beschichtungsverfahrens auftretenden Effekten, bei denen  
35 eine im Sinne dieser Beschreibung nicht als Schicht zu be-

zeichnende, einige Atomlagen umfassende Nicht-Diamant-Struktur auftreten kann, eine Mindestdicke von 0,5  $\mu\text{m}$  auf. Ausschlaggebend ist jedoch, daß die Dicke der zweiten Kohlenstoffschicht derart gewählt ist, daß sich ein gegenüber der ersten Kohlenstoffschicht allein merklich erhöhtes Haftvermögen der Schichten am Substrat zeigt.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines mit Kohlenstoff beschichteten Bauteils, beispielsweise eines Werkzeugs, mit den Schritten:

- a) Aufbringen einer ersten Kohlenstoffschicht, die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur enthält, auf ein Substrat; und
- b) Aufbringen einer zweiten Kohlenstoffschicht, die in Bezug auf das Substrat weiter außen als die erste Kohlenstoffschicht liegt und einen gegenüber dem vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur der ersten Kohlenstoffschicht verminderten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur hat.

Die wesentlichen Verfahrensparameter zum Aufbringen von Kohlenstoffschichten mit hohem Anteil an Kohlenstoff in Diamant-Kristallstruktur sind bekannt. Dazu gehören die Zuführung eines Kohlenstoffträgergases wie Methan sowie von molekularem Wasserstoff, die Einstellung einer geeigneten Substrattemperatur und die Beschichtungsdauer, über die in erster Linie die Dicke der Kohlenstoffschichten eingestellt wird.

Bevorzugt sind in Schritt a) die Verfahrensbedingungen für das Aufbringen der ersten Kohlenstoffschicht für einen möglichst hohen Anteil Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur



optimiert. Auf diese Weise erhält man bekannte Diamantbeschichtungen für Bauteile, die eine hervorragende Verschleißfestigkeit zeigen.

5 Bevorzugt werden in Schritt b) die Verfahrensbedingungen von Schritt a) zur Verminderung des Anteils an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur gegenüber der ersten Schicht geändert. Dies kann vorteilhafterweise dadurch geschehen, daß die Substrattemperatur in Schritt b) gegenüber Schritt a)  
10 verringert ist. Außerdem kann in Schritt b) gegenüber Schritt a) auch der Anteil des eingesetzten Kohlenstoff-trägergases erhöht werden, wodurch die Bedingungen für die Herstellung einer Kohlenstoffschicht mit hohem Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur "verschlechtert"  
15 werden.

Beide genannten Maßnahmen zur Änderung der Verfahrensbedingungen von Schritt a) zu Schritt b) können einzeln oder auch in Kombination miteinander getroffen werden.

20

Es ist bei dem eingesetzten CVD-Verfahren, insbesondere dem Hot-Filament-CVD-Verfahren, auch möglich, in Schritt b) gegenüber Schritt a) den Abstand des Substrates von der Gasanregung zu erhöhen, oder die Zufuhr der Leistung für die  
25 Gasanregung herabzusetzen. Das Einbringen von Fremdgasen führt ebenfalls in den meisten Fällen zu einer Abnahme des Anteils von Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur. Ausnahme bilden oxidierende Gase die auch zu einer Zunahme von Diamant führen können und so unterstützend zur Herstellung  
30 der ersten Kohlenstoffschicht eingesetzt werden können. Auch der Fluß der Prozeßgase und der Druck in der Beschichtungsanlage können von ihren Idealwerten, die typischerweise in Schritt a) vorliegen, abweichend eingestellt werden, um die Verfahrensbedingungen für Schritt b) zu erreichen.

35

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren beispielhaft noch näher erläutert. Es zeigen:

5 Fig. 1 eine schematische Querschnittansicht eines Ausschnitts eines beschichteten Bauteils;

Fig. 2 ein beispielhaftes Raman-Spektrum zur Erläuterung des Diamant-Wertes;

10 Fig. 3 ein Raman-Spektrum der ersten Kohlenstoffschicht des Bauteils von Fig. 1;

Fig. 4 ein Raman-Spektrum der zweiten Schicht des Bauteils von Fig. 1;

15 Fig. 5 eine elektronenmikroskopische Abbildung eines mittels Bruch hergestellten Querschnitts einer Kante bei dem Bauteil von Fig. 1 bei etwa 1.500-facher Vergrößerung;

20 Fig. 6 einen Ausschnitt aus Fig. 5 bei etwa 6.500-facher Vergrößerung und

25 Fig. 7 eine elektronenmikroskopische Abbildung der äußeren Oberfläche der zweiten Kohlenstoffschicht des Bauteils von Fig. 1 bei etwa 6.500-facher Vergrößerung;

30 Fig. 8 zum Vergleich mit Fig. 7 eine Oberfläche eine gemäß einem konventionellen CVD-Diamant-Beschichtungsverfahren hergestellte Kohlenstoffschicht bei etwa 6.500-facher Vergrößerung.

Zunächst wird ein beispielhaftes Verfahren beschrieben, mit dem ein Bauteil, das zwei Kohlenstoffschichten A, B auf-

weist, die sich durch ihren Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur unterscheiden, hergestellt werden kann (vgl. Fig. 1).

- 5 Bei dem Verfahren handelt es sich um ein sog. Hot-Filament-Verfahren.

10 Zur Vorbehandlung eines Substrates mit 6 Gew.-% Co, Rest Wolframcarbid mit mittlerer Korngröße von 1,5  $\mu\text{m}$  wird zunächst für 10 Minuten in 10%-iger Salpetersäure bei Raumtemperatur geätzt, wonach die Substratoberfläche für 3 Minuten in einer Suspension aus 200 ml destilliertem Wasser und 8 Karat Diamantpulver mit einer mittleren Korngröße von 5  $\mu\text{m}$  bekeimt wurde.

15

Das weitere Verfahren wird in einer Multi-Filament-Beschichtungsvorrichtung durchgeführt, bei der ein oder mehrere Substrate zwischen zwei Ebenen von zueinander parallel ausgerichteten Heizleitern angeordnet sind, wobei auch die Ebenen parallel zueinander liegen. Die wesentlichen Parameter für die Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung eines mit Kohlenstoff beschichteten Bauteils, beispielsweise eines Werkzeugs, mit den Schritten:

25

- a) Aufbringen der ersten Kohlenstoffschicht A, die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur enthält, auf ein Substrat M; und

30

- b) Aufbringen der zweiten Kohlenstoffschicht B, die in Bezug auf das Substrat M weiter außen als die erste Kohlenstoffschicht A liegt und einen gegenüber dem vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur der ersten Kohlenstoffschicht A verminderten Anteil an Kohlenstoff mit

35

Diamant-Kristallstruktur hat,

sind Druck in der Beschichtungsvorrichtung Anteile der Prozeßgase Wasserstoff und Methan an der Atmosphäre in der Beschichtungsvorrichtung, Gesamtgasfluß pro Liter Volumen der Beschichtungsvorrichtung, Substrat-Heizleitertemperatur, Abstand Substrat-Heizleiter und Beschichtungsdauer.

Die nachfolgenden Tabellen 1 und 2 geben die Einstellungswerte für die Parameter an, wobei sich Tabelle 1 auf die Verfahrensbedingungen für die erste Kohlenstoffschicht A und Tabelle 2 auf die Verfahrensbedingungen für die zweite Kohlenstoffschicht B bezieht.

15

Tabelle 1:

Parameter zum Aufbringen von Schicht A

20

25

Parameter	Wert
Druck	20 hPa
Gas1 H <sub>2</sub>	99 Vol. %
Gas2 CH <sub>4</sub>	1 Vol. %
Gesamtgasfluß pro Liter Kammervolumen	25 ml <sub>n</sub> /min/l
Substrattemperatur	850°C
Heizleitertemperatur	2000°C
Abstand Substrat-Heizleiter	10 mm
Dauer	12 h
Erzielte Schichtdicke	ca 4µm
Erzielter Diamant-Wert K <sub>A</sub>	ca. 5

30

Tabelle 2:

Parameter zum Aufbringen von Schicht B

Parameter	Wert
Druck	20 hPa
Gas1 H <sub>2</sub>	98,2 Vol. %

	Gas2 CH <sub>4</sub>	1,8 Vol. %
	Gesamtgasfluß pro Liter Kammervolumen	25 ml <sub>n</sub> /min/l
	Substrattemperatur	800°C
	Heizleitertemperatur	1910°C
5	Abstand Substrat-Heizleiter	10 mm
	Dauer	12 h
	Erzielte Schichtdicke	ca. 3 µm
	Erzielter Diamant-Wert K <sub>B</sub>	ca. 0,9

10 Beim Vergleich der Tabellen 1 und 2 wird ersichtlich, daß  
für den Schritt b) gegenüber dem Schritt a) die Heizleiter-  
temperatur und damit die Substrat-Temperatur erniedrigt,  
sowie der Anteil an dem Prozeßgas Methan erhöht ist. Dies  
führt dazu, daß in der zweiten Kohlenstoffschicht der Anteil  
15 an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur vermindert ist,  
wobei Anteile aus Kohlenstoff mit Graphit-Kristallstruktur  
und amorpher Struktur entsprechend zunehmen.

In den Tabellen 1 und 2 ist außerdem der sog. Diamant-Wert K<sub>A</sub>  
20 bzw. K<sub>B</sub> aufgeführt, der sich auf den Anteil an Kohlenstoff in  
der betreffenden Kohlenstoffschicht A oder B mit Diamant-  
Kristallstruktur bezieht. Allgemein nimmt der Diamant-Wert  
mit zunehmendem Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristall-  
struktur in der Kohlenstoffschicht zu. Die Bestimmung des  
25 Diamant-Wertes wird nachfolgend anhand von Fig. 2 erläutert.

Fig. 2 zeigt ein beispielhaftes sog. Mikro-Raman-Spektrum.  
Solche Mikro-Raman-Spektren können gemessen werden, wenn  
Laser-Licht auf die Kohlenstoffschichten A, B des in Fig. 1  
30 dargestellten Bauteils eingestrahlt werden. Die Form des  
Mikro-Raman-Spektrums wird durch die in Fig. 1 dargestellte  
Struktur eines gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren her-  
gestellten Bauteils mit dem Substrat M, der ersten, unmit-  
telbar auf dem Substrat M aufgetragenen Kohlenstoffschicht A

und der an die erste Kohlenstoffschicht A angrenzenden Kohlenstoffschicht B bestimmt.

Es wurde durchweg die grüne Anregungswellenlänge eines Argon-Ionen-Lasers bei 514 nm verwendet. Die Spektren können sowohl nach Aufbringen der Schicht A oder B auf der Oberfläche genommen werden, als auch im Bruch oder Schliff von der Seite, wenn der gesamte Beschichtungsprozeß abgeschlossen ist.

10

Die in Figur 2 dargestellte Abhängigkeit der Raman-Streulichtintensität von der Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ ) zeigt im Bereich der Wellenzahl  $1332 \text{ cm}^{-1}$  einen Peak mit geringer Linienbreite, der auf  $\text{sp}^3$ -gebundenen kristallinen Kohlenstoff als Diamant, zurückzuführen ist. Dieser Peak, hier im folgenden mit S bezeichnet, ist repräsentativ für die Struktur des Kohlenstoffs als Diamant-Kristallstruktur mit Fernordnung. Der Peak S entsteht durch die Anregung der dreifach entarteten  $T_{2g}$ -Phononen-Mode (gemäß der Gruppentheorie die Punktgruppe  $O_h$ ).

20

Weiterhin zeigt das Ramanspektrum von Figur 2 bei  $1560 \text{ cm}^{-1}$  einen weiteren Peak, hier als F bezeichnet, mit im Vergleich zu dem S erheblich größerer Linienbreite. Der Peak F rührt von Phasen des Kohlenstoffs her die keine Diamant-Kristallstruktur aufweisen, beispielsweise graphitische und amorphe Phasen. Der Peak F geht vornehmlich auf das in der Fachliteratur als G-Band bezeichnete Raman-Streulicht zurück. Das G-Band entsteht durch die Anregung der  $E_{2g}$ -Mode (gemäß der Gruppentheorie die Punktgruppe  $D_{6h}$ ) des kristallinen Graphits zurück wobei allerdings eine Linienverbreiterung durch amorphe und andere zusätzliche Phasen des Kohlenstoffs zu beobachten ist.

25

30

35 Als ein Maß für den Diamant-Anteil in den Kohlenstoffschich-

ten wird nunmehr das Verhältnis  $K_A$  (erste Kohlenstoffschicht) bzw.  $K_B$  (zweite Kohlenstoffschicht) der Peakhöhen S zu F nach Abzug des breiten Hintergrundes bestimmt, d.h.

$$\begin{aligned} 5 \quad K_A &= I(S_A) / I(F_A), \\ &\text{bzw.} \\ K_B &= I(S_B) / I(F_B). \end{aligned}$$

Der Hintergrund beinhaltet das sogenannte D-Band sowie  
10 Streulicht, das von dem spezifischen Messaufbau sowie von anderen Effekten wie Rayleigh-Streuung und Floreszenzstrahlung abhängt. Der Abzug des Hintergrundes für den Peak S gemäß Figur 2 wird dadurch vorgenommen, daß jeweils an der kurzwelligen und der langwelligen Seite des Peaks S ein  
15 Punkt P1 und ein P2 definiert werden. Die Höhe des Peaks S ergibt sich aus der Differenz der Intensitätswerte für das Peak-Maximum im Bereich der Wellenzahl  $1332 \text{ cm}^{-1}$  und der Intensität des Hintergrundes für dieselbe Wellenzahl, wobei eine Verbindungsgerade zwischen den Punkten P1 und P2 zur  
20 Abschätzung der Intensität des Hintergrunds dient.

Analog ergibt sich der Hintergrund für den Peak F aus einer Verbindungsgeraden durch den Punkt P2 und einem Punkt P3, der auf der kurzwelligen Seite des Peaks F angeordnet sind.

25 In speziellen Fällen können auch weitere Peaks auftreten, die jedoch nicht von Relevanz sind, wenn sie außerhalb des Wellenzahlintervalls  $1200-1700 \text{ cm}^{-1}$  liegen oder ihre Größe geringer ist als die Peakhöhe der Peaks S und F. Beispielsweise ist bei  $1140 \text{ cm}^{-1}$  in gewissen Fällen ein Peak zu beobachten, der auf nanokristalline Diamanten zurückzuführen ist. Ein bei  $1355 \text{ cm}^{-1}$  auftretender Peak (sogenanntes D-Band) ist ebenfalls Raman-Streulicht, das jedoch unter Verletzung der Auswahlregeln für die Raman-Streuung aufgrund erhöhter  
35 Brennflächen-Streuung erzeugt wird. Das D-Band ist stark

verbreitert und wird durch die obene beschriebene Hintergrundkorrektur eliminiert.

- Der Diamant-Wert  $K_A$  bzw.  $K_B$  dient zur Identifizierung der ersten und der zweiten Kohlenstoffschicht und ist nur inso-
- 5 weit mit dem wirklichen Diamantanteil verknüpft, als das im mathematischen Sinne eine streng monotone Abhängigkeit besteht.
- 10 Der Anteil an Diamant ist wesentlich höher als die relativen Peakhöhen von S und F vorgeben. Nach Zhu, W. et al., "Characterization of diamond films on binderless W.-Mo composite carbide", in Diamond and Related Materials, 3 (1994) S. 1270-1276 und anderen Literaturstellen fällt die Streuinten-
- 15 sität des Peaks für Diamant etwa 50-100 mal schwächer aus als für die anderen Phasen. D.h. beim Vorliegen eines S-Peaks ist von einem weit überwiegenden Anteil von Diamant in der Schicht auszugehen.
- 20 Bereits solche geringen Abweichungen zwischen der ersten und der zweiten Kohlenstoffschicht führen zu erheblichen Vorteilen hinsichtlich der Haftfestigkeit der Kohlenstoffschicht insgesamt am Substrat. Bei dem Beispiel von Figur 2 beträgt der Diamant-Wert 1,45.
- 25 Figur 3 ist ein Mikro-Raman-Spektrum der ersten Kohlenstoffschicht mit hohem Anteil  $sp^3$ -gebundenem Kohlenstoff mit Fernordnung. Der Peak F ist sehr klein ausgebildet, während der Peak S deutlich hervortritt. Eine Auswertung des Raman-
- 30 Spektrums führt zu einem Diamant-Wert von 5,3.

Besonders aussagekräftige Mikro-Raman-Spektren lassen sich für die Kohlenstoffschichten A und B gewinnen, wenn das zu untersuchende, diamantbeschichtete Bauteil zur Erzeugung

35 eines Querschnitts gebrochen oder geschliffen wird. Die



Raman-Spektren können dann aufgrund der Bruch- bzw. Schliff-Flächen aufgenommen werden. Das Aussehen einer Bruch-Fläche wird nachfolgend anhand der Fig. 5 und 6 veranschaulicht.

- 5    Figur 4 gibt ein Mikro-Raman-Spektrum der zweiten Kohlenstoffschicht des Bauteils wieder. Hinsichtlich der Peaks S und F sind die Verhältnisse umgekehrt als in Figur 3. Es ergibt sich ein Diamant-Wert von 0,85.
- 10   Die Figuren 5 und 6 zeigen das Schichtsystem auf dem Bauteil als elektronenmikroskopische Aufnahme eines künstlich herbeigeführten Bruches, wobei Fig. 6 einen außen liegenden Ausschnitt von Fig. 5 darstellt. Die Kohlenstoffschichten A und B sowie das Substrat M sind jeweils eingezeichnet.
- 15   Anhand der Fig. 7 und 8 wird die unterschiedliche Oberflächenstruktur der zweiten Kohlenstoffschicht B (Fig. 7) gegenüber der Oberflächenstruktur einer herkömmlich erzeugten PVD-Diamantbeschichtung verdeutlicht. Der höhere Anteil
- 20   amorpher Phasen bei der in Fig. 7 dargestellten Oberfläche ist ohne weiteres erkennbar.

(05663.3)

### Ansprüche

1. Beschichtetes Bauteil, insbesondere beschichtetes Werkzeug zur Zerspanung, mit einem Substrat und einer auf dem Substrat aufgetragenen ersten Kohlenstoffschicht, die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß  
mindestens eine in Bezug auf das Substrat (M) weiter außen als die erste Kohlenstoffschicht (A) angeordnete zweite Kohlenstoffschicht (B) vorgesehen ist, bei der der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur geringer ist als der vorbestimmte Anteil an Kohlenstoff mit Kristall-Diamantstruktur in der ersten Kohlenstoffschicht (A).
2. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Kohlenstoffschicht (B) unmittelbar auf die erste Kohlenstoffschicht (A) aufgebracht ist.
3. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der ersten (A) und der zweiten Kohlenstoffschicht (B) eine Zwischenschicht gebildet ist, bei der der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur stetig von der ersten Kohlenstoffschicht (A) in Richtung auf die zweite Kohlenstoffschicht (B) abfällt.
4. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Gesamtschichtdicke der ersten Kohlenstoffschicht (A) und der zweiten Kohlenstoffschicht (B) im Bereich von 1 bis 40  $\mu\text{m}$  aufweist.
5. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß

eine Gesamtschichtdicke der ersten Kohlenstoffschicht (A) und der zweiten Kohlenstoffschicht (B) im Bereich von 4 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweist.

- 5 6. Bauteil nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Gesamtschichtdicke der ersten Kohlenstoffschicht (A) und der zweiten Kohlenstoffschicht (B) im Bereich von 6 bis 15  $\mu\text{m}$  gebildet wird.
- 10 7. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Dicke der ersten Kohlenstoffschicht (A) zu der Dicke der zweiten Kohlenstoffschicht (B) im Bereich von 0,1 bis 0,9 liegt.
- 15 8. Bauteil nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Dicke der ersten Kohlenstoffschicht (A) zu der Dicke der zweiten Kohlenstoffschicht (B) im Bereich von 0,3 bis 0,7 liegt.
- 20 9. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Kohlenstoffschicht (A) eine solche Struktur hat, daß bei Einstrahlung von Laserlicht bei einer Wellenlänge von 514 nm die erste Kohlenstoffschicht (A) ein Raman-Spektrum erzeugt, bei dem nach Abzug eines Signal-Hintergrundes das Intensitätsverhältnis  $K_A$  eines für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei 1332  $\text{cm}^{-1}$  zu einem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei 1560  $\text{cm}^{-1}$  im Bereich von
- 25 20 bis 0,5 liegt.
- 30 10. Bauteil nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Intensitätsverhältnis  $K_A$  des für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei 1332  $\text{cm}^{-1}$  zu dem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kri-
- 35

stallstruktur repräsentativen Peak F bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  im Bereich von 10 bis 1,0 liegt.

- 5 11. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Kohlenstoffschicht (B) eine solche Struktur hat, daß bei Einstrahlung von Laserlicht bei einer Wellenlänge von  $514\text{ nm}$  die zweite Kohlenstoffschicht (B) ein Raman-Spektrum erzeugt, bei dem nach Abzug eines Signal-Hintergrundes das Intensitätsverhältnis  $K_B$  des für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  zu dem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  im Bereich von 2 bis 0,05 liegt.
- 10
- 15 12. Bauteil nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Intensitätsverhältnis  $K_B$  des für Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peaks S bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  zu dem für Kohlenstoff mit Nicht-Diamant-Kristallstruktur repräsentativen Peak F bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  im Bereich von 1 bis 0,1 liegt.
- 20
- 25 13. Bauteil nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Kohlenstoffschicht (B) eine Mindestdicke von  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  aufweist.
- 30 14. Verfahren zur Herstellung eines mit Kohlenstoff beschichteten Bauteils, beispielsweise eines Werkzeugs, mit den Schritten:
- 35 a) Aufbringen einer ersten Kohlenstoffschicht (A), die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur enthält, auf ein Substrat (M); und

- 5           b)     Aufbringen einer zweiten Kohlenstoffschicht (B),  
die in Bezug auf das Substrat (M) weiter außen  
als die erste Kohlenstoffschicht (A) liegt und  
einen gegenüber dem vorbestimmten Anteil an Koh-  
lenstoff mit Diamant-Kristallstruktur der ersten  
Kohlenstoffschicht (A) verminderten Anteil an  
Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur hat.
- 10       15.    Verfahren nach Anspruch 14, bei dem in Schritt a) die  
Verfahrensbedingungen für das Aufbringen der ersten  
Kohlenstoffschicht (A) für einen möglichst hohen Anteil  
Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur optimiert  
sind.
- 15       16.    Verfahren nach Anspruch 4 oder 15, bei dem in Schritt  
b) die Verfahrensbedingungen von Schritt a) zur Vermin-  
derung des Anteils an Kohlenstoff mit Diamant-Kristall-  
struktur gegenüber der ersten Kohlenstoffschicht (A)  
geändert werden.
- 20       17.    Verfahren nach Anspruch 16, bei dem in Schritt b) ge-  
genüber Schritt a) die Substrattemperatur verringert  
wird.
- 25       18.    Verfahren nach einem der Ansprüche 16 oder 17, bei dem  
in Schritt b) gegenüber Schritt a) der Anteil des ein-  
gesetzten Kohlenstoffträrgases erhöht wird.

(05663.3)

### **Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Bauteil, insbesondere beschichtetes Werkzeug zur Zerspanung, mit einem Substrat und einer auf dem Substrat aufgetragenen ersten Kohlenstoffschicht, die einen vorbestimmten Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur aufweist. Bei einem solchen Bauteil besteht das Problem, daß die Haftfestigkeit der ersten Kohlenstoffschicht am Substrat in vielen Fällen nicht zufriedenstellend ist.

Dieses Problem wird dadurch gelöst, daß eine in Bezug auf das Substrat weiter außen als die erste Kohlenstoffschicht angeordnete zweite Kohlenstoffschicht vorgesehen ist, bei der der Anteil an Kohlenstoff mit Diamant-Kristallstruktur geringer ist als der vorbestimmte Anteil an Kohlenstoff mit Kristall-Diamantstruktur in der ersten Kohlenstoffschicht.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines solchen beschichteten Bauteils.

(ohne Figur zu veröffentlichen)

25

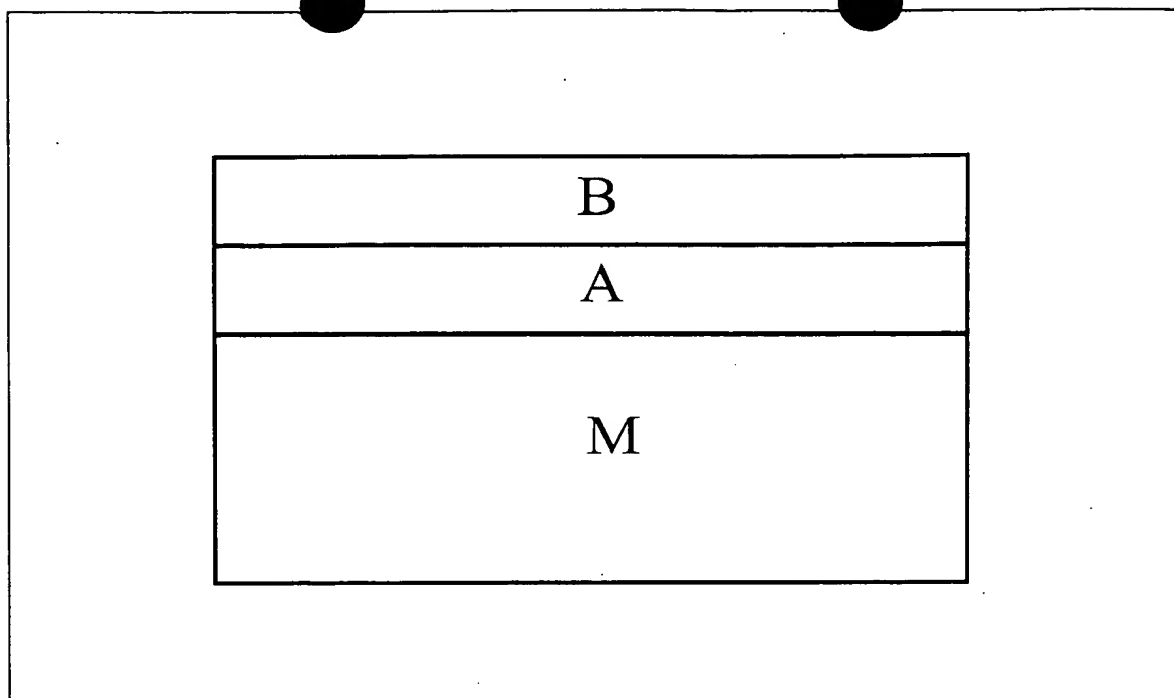


Fig. 1

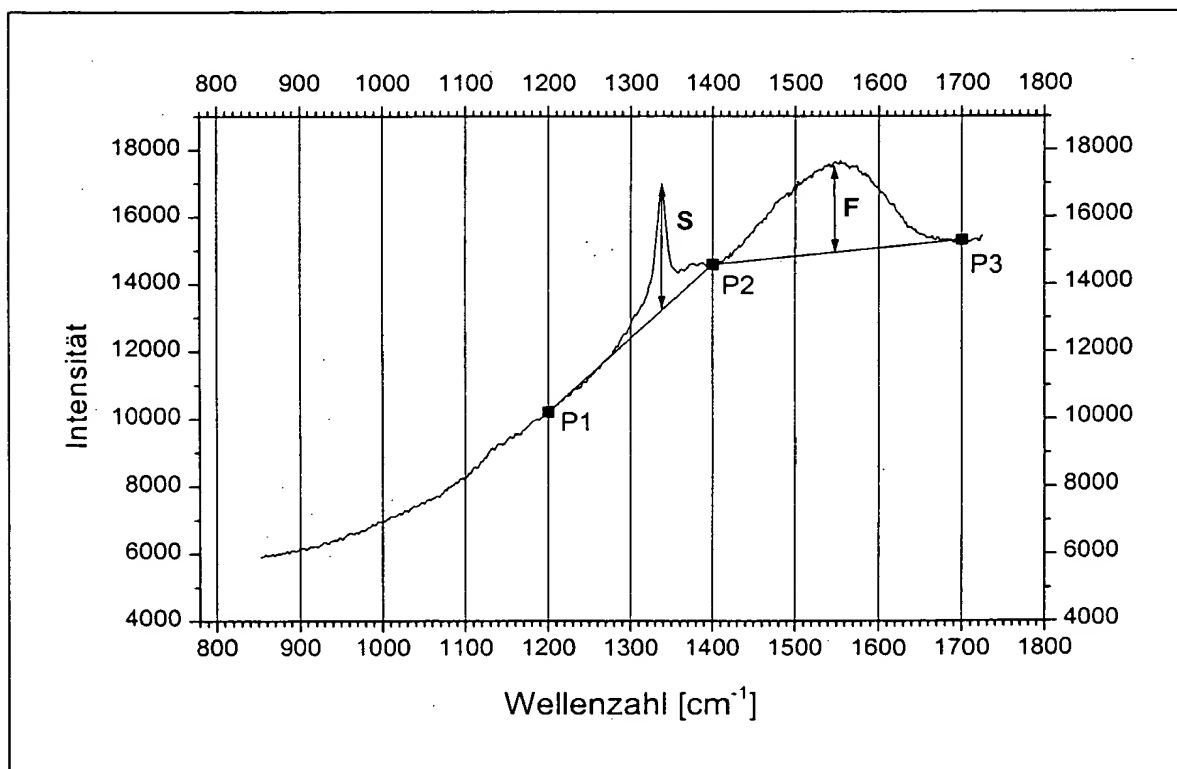


Fig. 2

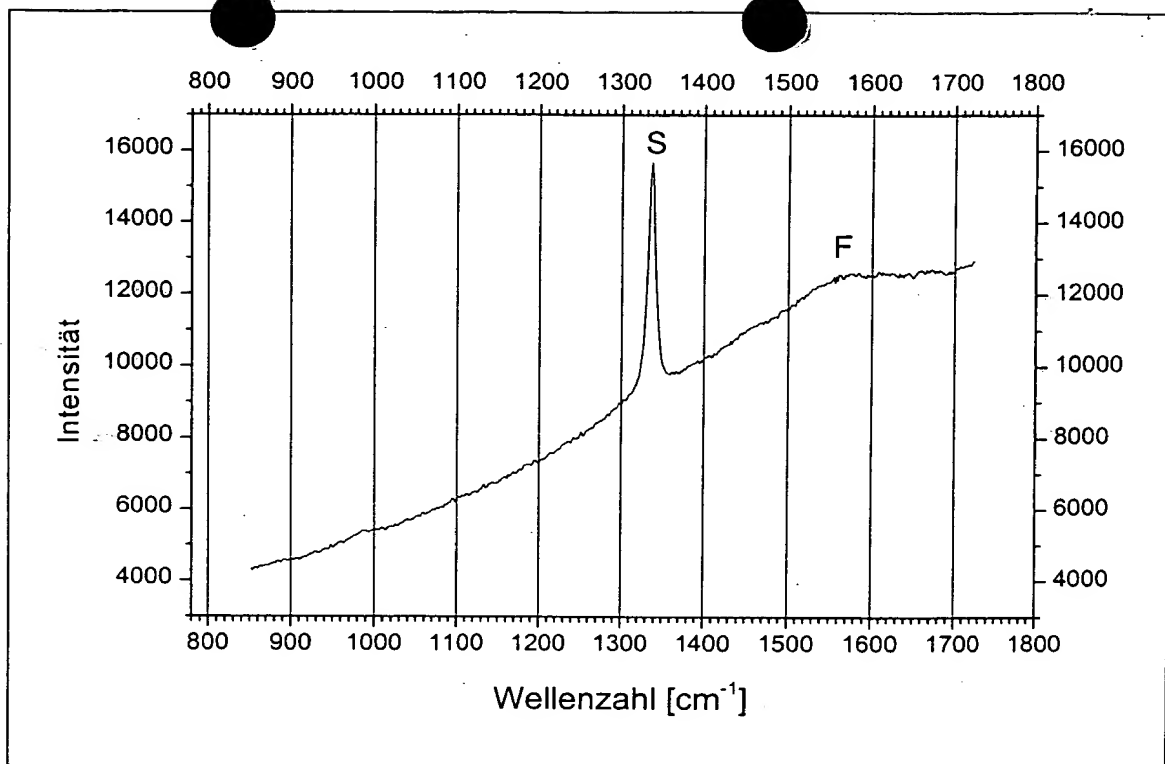


Fig. 3

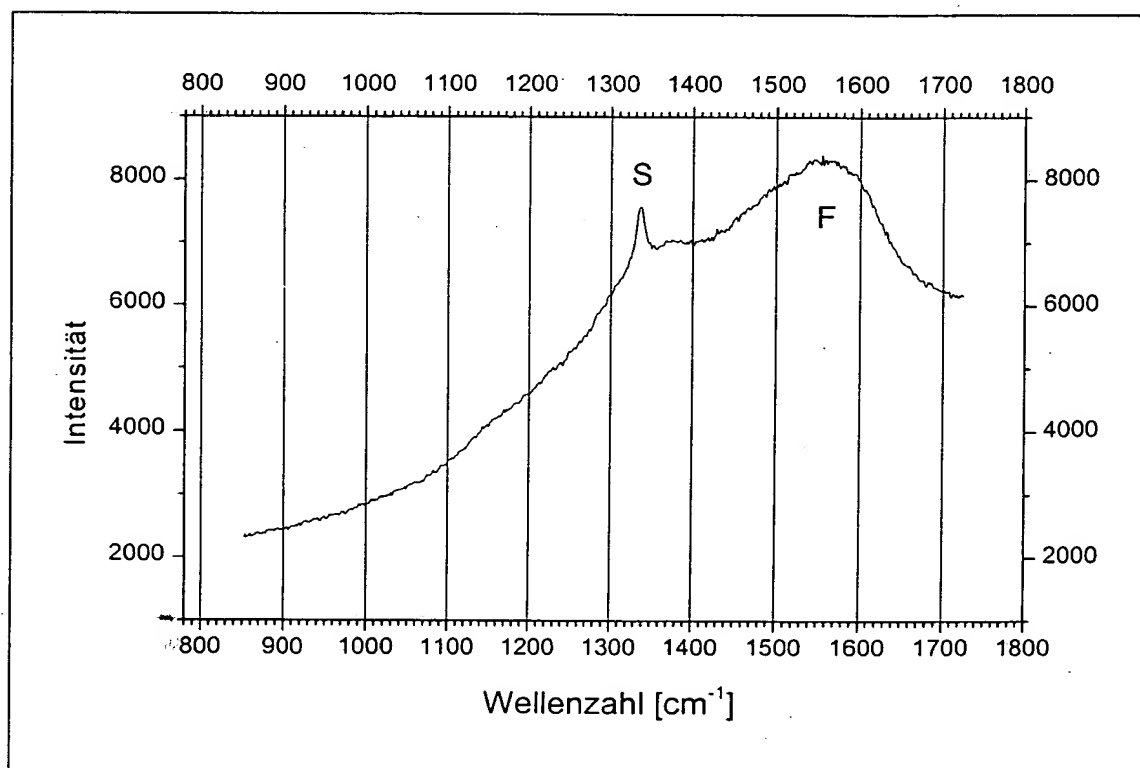


Fig. 4



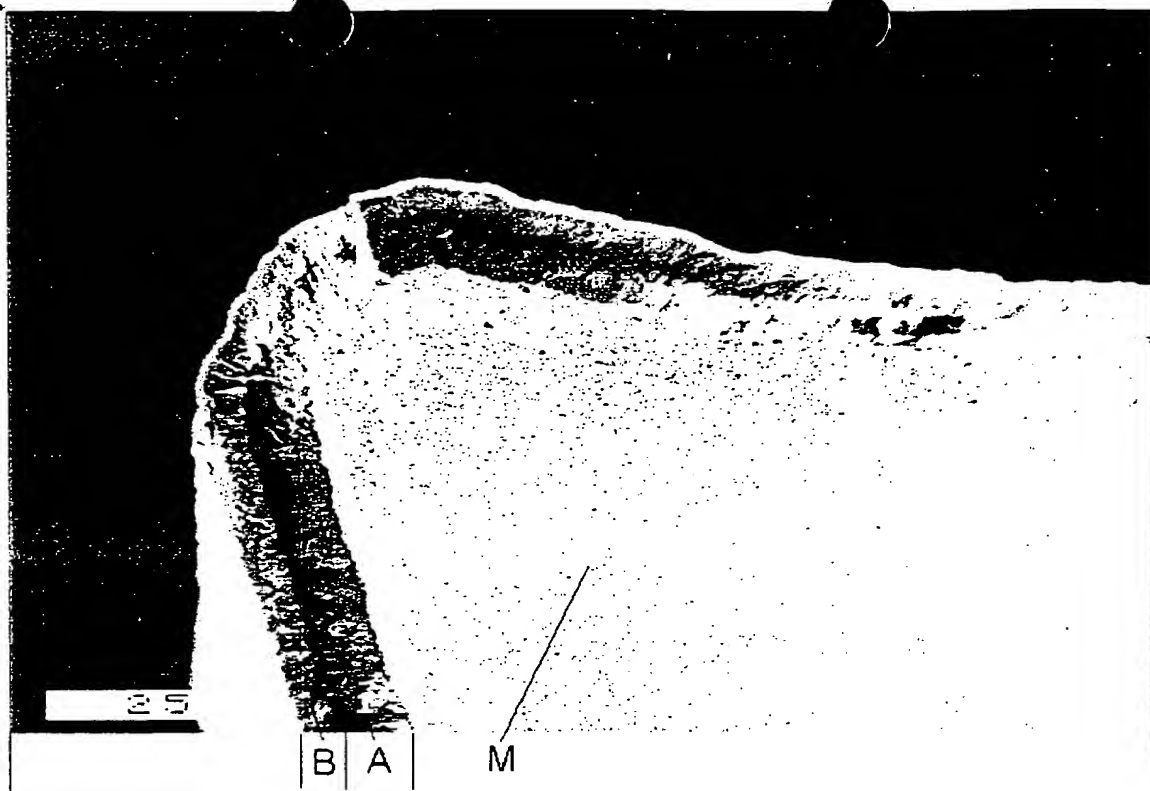


Fig. 5

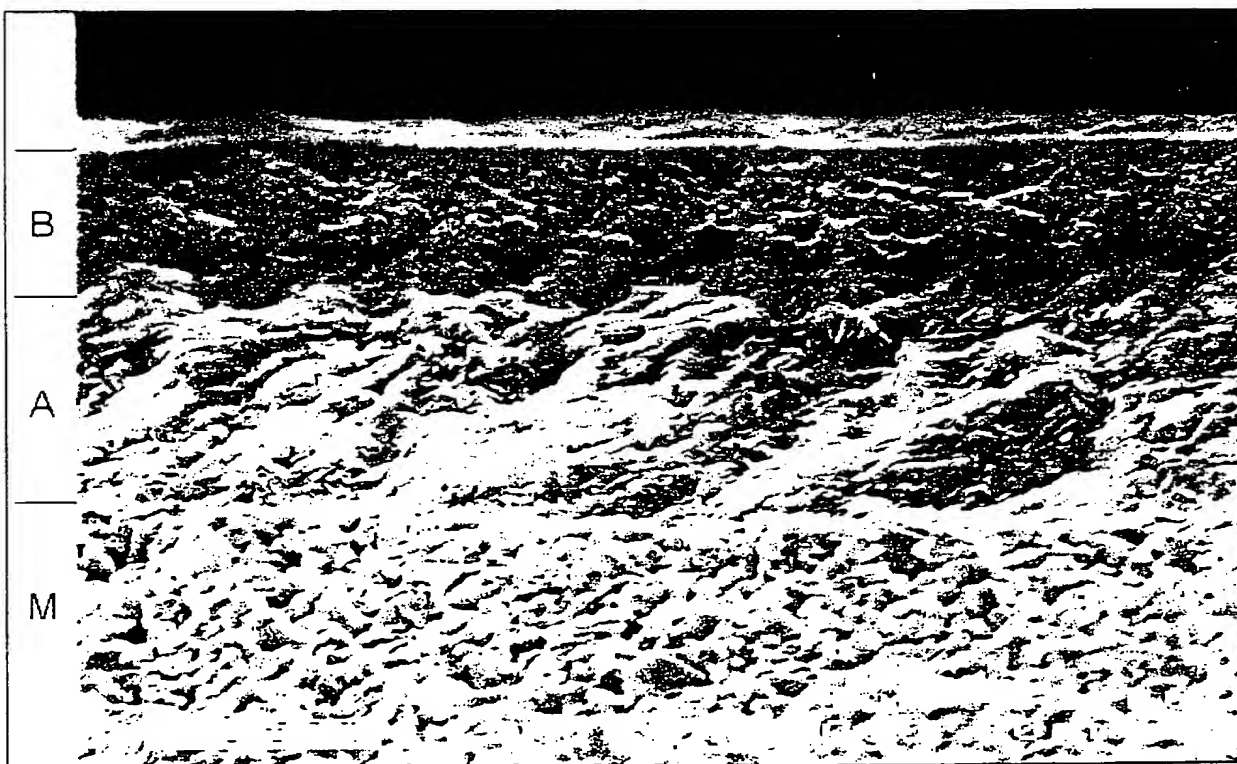


Fig. 6

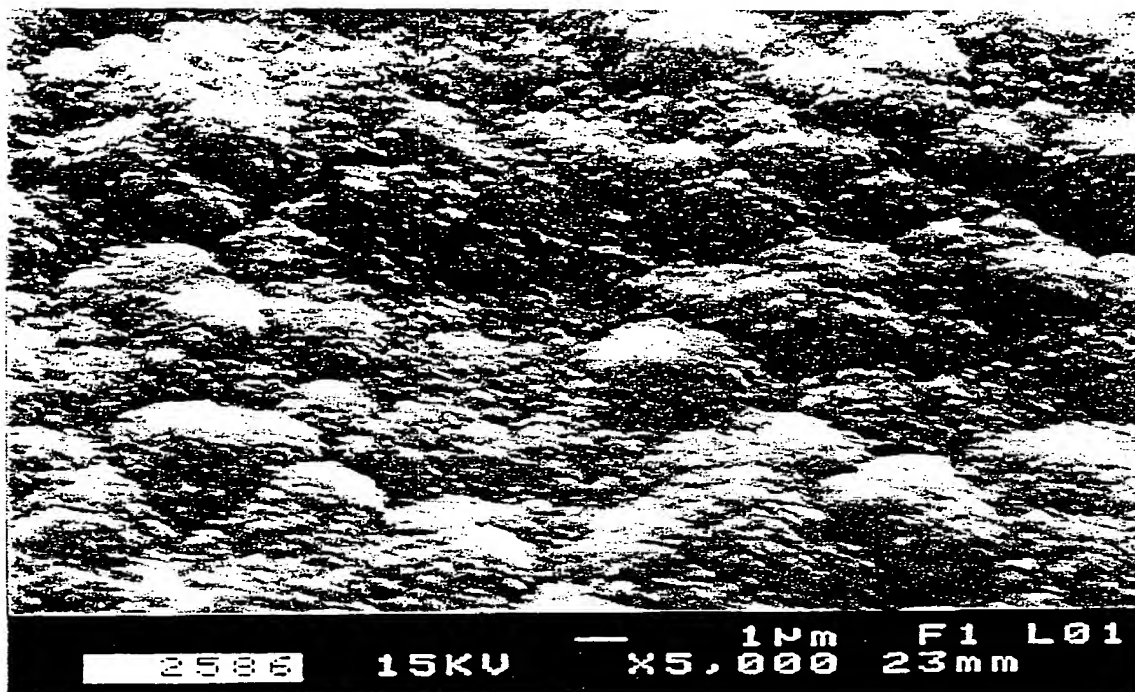


Fig. 7

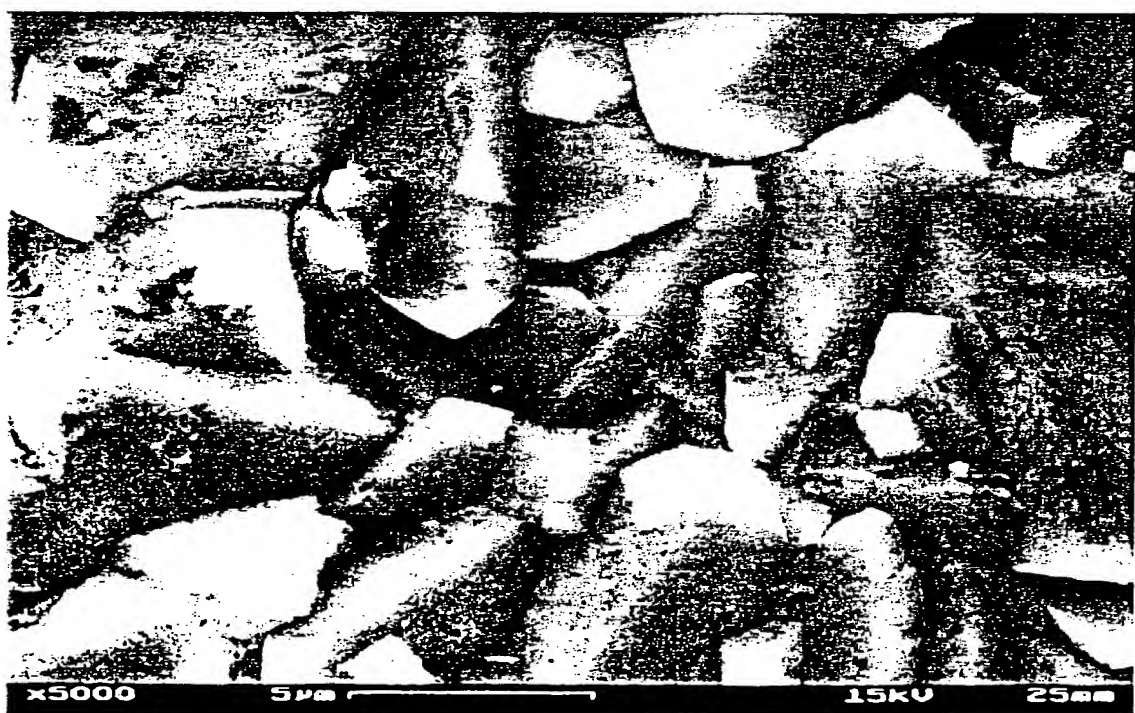


Fig. 8